

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-260306

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/285

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 21/285

技術表示箇所

C

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-62846

(22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 佐々木 圭一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 國島 巖

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

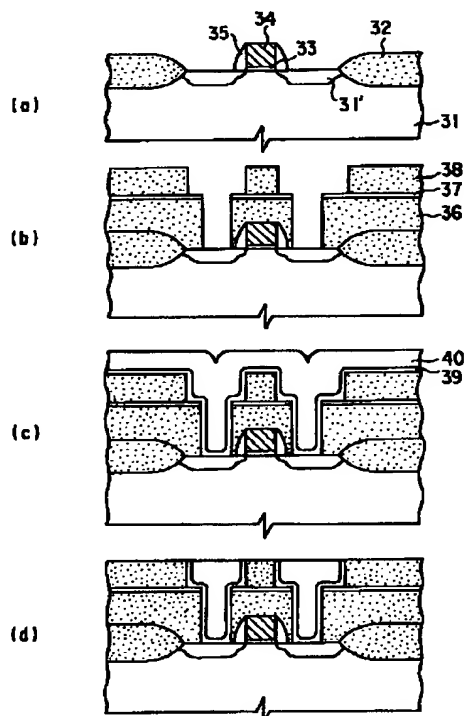
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

## (54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 ハロゲンを含まないWSiNあるいはTaSiNの薄膜をCVD法を用いて形成する。

【解決手段】 原料ガスとして、ビスメチルシクロペンタジエニルタングステンハイドライドとNH<sub>3</sub>とSH<sub>4</sub>とを用いて、減圧熱CVD法によってWSiN膜39を形成し、更に、連続的にCVD法を用いてCu膜40を形成した。本発明の薄膜形成方法は、原料ガスとして、W（あるいはTa）を含む有機金属ガスを使用しているので、ハロゲン不純物の混入のない薄膜が形成される。この様にして形成されたWSiNあるいはTaSiNなどの薄膜を、W、Cuなどの金属配線用の金属接着層あるいはバリアメタルとして使用することによって、信頼性の高い高融点金属配線または低抵抗金属配線を形成することが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステンあるいはタンタルを含む有機金属ガス、及び窒化ガスの混合ガスを用いて、パターニングされた被処理基板上に、気相成長法により窒化タングステンあるいは窒化タンタルの薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】 タングステンあるいはタンタルを含む有機金属ガス、窒化ガス、及び無機シランガスの混合ガスを用いて、パターニングされた被処理基板上に、気相成長法によりタングステンあるいはタンタルを含むSiNの導電性の薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項3】 気相成長法で薄膜を形成する際に、反応ガス中に水素を添加することを特徴とする請求項1または2に記載の薄膜形成方法。

【請求項4】 前記SiNの導電性の薄膜中のSi含有量が10%以上30%以下となるように、前記無機シランガス流量を設定することを特徴とする請求項2記載の薄膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜の形成方法に係り、特に、半導体素子の製造工程において、Wの様な高融点金属、あるいはCuの様な低抵抗金属膜を用いた電極を形成する際に使用される金属接着膜あるいはバリア金属の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化を実現するために、高アスペクト比のビアホールやコンタクトホールなど、微細な配線部分に適用できる高信頼性の多層配線技術が要求されている。例えば、高アスペクト比を実現する配線埋込み技術として、六フッ化タングステン(WF<sub>6</sub>)及び水素(H<sub>2</sub>)を用いたブランケットW-CVD法を始めとするCVD技術が挙げられる。

【0003】ブランケットW-CVD法では、Si等の下地基板との密着性が悪いために、下地基板とW膜との間に窒化チタン(TiN)、窒化タンタル(TaN)、チタンタングステン(TiW)、あるいは窒化タングステン(WN)等の金属接着層を設ける必要がある。これら金属接着層は、従来、スパッタリングあるいは反応性スパッタリングによって形成されているが、微細なビアホールやコンタクトホールへ適用する場合には、段差被覆性が優れたCVD法を用いて形成することが望ましい。

【0004】TiN膜をCVD法によって形成する場合、従来、原料ガスとして塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)及びアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いて行われていたが、成膜温度が600℃以上と高く、アルミ配線の形成後では採用することができず、更に、膜中に塩素が残留するの

スとNH<sub>3</sub>を用いたTiNの成膜についても検討されているが、不純物、吸水性による抵抗増加等の問題があり、成膜法として確立されていない。この様に、CVD法によるTiN、TaN、及びTiW膜の形成に関しては、未解決の課題が多く残されている。

【0005】また、WN膜をCVD法を用いた形成する方法に関しては、フッ化タングステン(WF<sub>6</sub>)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いた方法が知られており、基板との密着性についてもTiN等と同程度の結果が得られている。しかし、WF<sub>6</sub>の様な無機系の原料ガスを用いたCVD法の場合、成膜された薄膜中に弗素(F)が残留するため、TiNの場合と同様に配線腐食の問題がある。

【0006】以上の様に、無機系の原料ガスを用いたCVD法によって金属接着層を形成する場合には、無機系ガスに起因するハロゲン系の不純物が形成された薄膜の中に取り込まれて、その上部または下部に配置される配線材料の腐食の原因となることが懸念される。

【0007】ところで、近年になって、高速ロジック素子の配線材料として、Alに較べて低抵抗であるCuの採用が検討されているが、Cuは、酸化膜及びシリコン中での拡散速度が大きく、また、シリコン中でホールと電子との再結合中心となり、トランジスタ特性の劣化の要因となる。このため、拡散バリアとなるバリア金属の使用が必要となる。Cu配線用のバリア金属として、WSiN、TaSiN、WNなどの、スパッタ膜の粒界拡散が起こらないアモルファスバリア金属の採用が検討されている。しかし、ビアホール等の微細化、高アスペクト比化が進む中で、段差被覆性の良いCVD法を用いてアモルファスバリア金属を形成する方法の確立が求められている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く、無機系の原料ガスを使用したCVD法によるTiN、TaN、TiW膜、及びWN膜などの形成に関しては、形成された薄膜中へのハロゲン系の不純物の混入が問題となっている。また、Cu配線の際に使用されるバリア金属については、アモルファス状のWSiN、TaSiN、WNなどのCVD技術が、現状では確立されていないことが問題となっている。従って、これらについてのCVD技術を開発することが、LSIの高集積化を実現するための重要な課題となっている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜形成方法は、窒化タングステン(WN)あるいは窒化タンタル(TaN)薄膜を気相成長法により形成する場合に、原料ガスとして、タングステン(W)あるいはタンタル(Ta)を含む有機金属ガス、及び窒化ガスの混合ガスを使用することを特徴とする。また、WあるいはTaを含むSiNの導電性の薄膜を気相成長法で形成する場合には、原料ガスとして、WあるいはTaを含む有機金属

ガス、窒化ガス、及び無機シランガスの混合ガスを用いる。

【0010】原料ガスとして、WあるいはTaを含む有機金属ガス、及び窒化ガスを使用した結果、有機金属ガスにはハロゲンが含まれていないので、形成されたWNあるいはTa<sub>2</sub>Nの薄膜にはハロゲンが含まれていない。また、この方法によって形成された薄膜には、カーボンも含まれていない。

【0011】CVD法を使用しているため段差被覆性に優れており、この様にして形成されたWN膜、Ta<sub>2</sub>N膜などを金属接着層として用いた場合、配線金属への腐食あるいは不純物による抵抗増加などを起こす原因とはならず、金属接着層として優れた特性を有する。

【0012】また、原料ガス中に無機シランガスを添加することによって、薄膜中にSiを取り込ませること可能であり、その結果、Cuに対する拡散バリア性に優れたアモルファス状のバリアメタルを形成することができる。好ましくは、形成されるSiNの導電性の薄膜中のSi含有量が10%以上30%以下となるように、無機シランガスの流量を設定する。

【0013】WあるいはTaを含む前記有機金属ガスとしては、水素、シクロペンタジエニル基、及び低級アルキル基が結合しているシクロペンタジエニル基の中から選択された一つあるいは複数の有機基と、WあるいはTaとが結合している構造を備えた有機金属のガスが使用できる。また、前記有機金属ガスとして、ジメチルアミノ基あるいはジエチルアミノ基のいずれかと、WあるいはTaとが結合している構造を備えた有機金属のガスも使用できる。

【0014】望ましくは、Wを含む前記有機金属ガスとして、ビスシクロペンタジエニルタングステンハイドライド、またはビスメチルシクロペンタジエニルタングステンハイドライドを使用する。同様に、望ましくは、Taを含む前記有機金属ガスとして、ペンタジメチルアミノタンタル、またはビスシクロペンタジエチルタンタルハイドライドを使用する。

【0015】前記窒化ガスとしては、アンモニア、窒素ガス、ヒドラジン、あるいはモノメチルヒドラジンなどが使用できる。前記無機シランガスとしては、シラン、ジシラン、ジクロロシラン、三塩化シラン、四塩化シリコン、あるいは四フッ化シリコンなどが使用できる。なお、気相成長法で薄膜を形成する際に、反応ガス中に水素を添加することによって、気相反応が抑制され、パーティクルを減少させる効果がある。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面を用いて詳細に説明する。まず、本発明の気相成長方法の実施に使用される装置構成の概要を、図1を使用して説明する。図1は、枚葉型の減圧熱CVD装置の一例である。チャンバ11には、真空ポンプ20及び原料ガ

スの供給配管が接続されている。原料ガスの供給配管は、SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、及びW系有機金属ガスの各供給配管16、17、18から構成され、各配管の途中にはマスフローコントローラ19a、19b、19cが取付けられている。チャンバ11の内部にはサセプタ12が配置され、サセプタ12は、その内部に抵抗加熱式ヒータ13が組み込まれている。サセプタ12に対向する様に整流板15が配置され、反応ガスは整流板15を通過してチャンバ11の内部に導入される。

10 【0017】ウエハ14はサセプタ13に保持され、抵抗加熱式ヒータ13により加熱される。原料ガスであるSiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、及びW系有機金属ガスは、それぞれ独立に、マスフローコントローラ19a、19a、19cで流量を制御されてチャンバ11内へ導入される。特に、W系有機金属ガスの供給配管18は、有機金属の蒸気圧が低いため、ライン加熱が施されている。加熱温度は100℃～200℃の範囲であり、原料ガスの蒸気圧が十分、確保され、且つガスの自己分解が進まない温度に設定される。また、一般的に有機金属は固体または液体であるため、気化器を用いて供給することもできる。

20 また、チャンバ11自体も、有機金属の付着を防ぐため、加熱される様になっている。更に、チャンバ11内のガスは真空ポンプ20により排気されるが、排気系の内部にも付着物が堆積しない様に、チャンバ11と同様に加熱できる様になっている。

(例1) 図2(a)～(c)に、窒化タングステン(WN)膜を金属接着層として使用したタングステン(W)電極配線の形成方法の例を示す。

30 【0018】図2(a)に示す様に、n型(100)Si基板21の上に厚さ280nmのSiO<sub>2</sub>酸化膜を堆積し、次に、リソグラフィとSF<sub>6</sub>を用いたドライエッチングによって、口径が0.1～1.0μmの微細コンタクトホールを形成し、次に、イオン注入及び熱処理を行って、p型の拡散層21aを形成した。

40 【0019】その後、図2(b)に示す様に、CVD法によりWN膜23を厚さ10～50nmで堆積した。WN膜の形成に使用した装置は、先に図1に示したものである。成膜条件としては、ビスメチルシクロペンタジエニルタングステンハイドライドの流量を30SCCM、NH<sub>3</sub>の流量を30SCCM、基板温度を400℃、成膜圧力を0.1～1Torrとした。その後、図2

(c)に示す様に、WF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>とを用いて、W膜24を厚さ300nmで堆積した。W膜は均一に堆積され、成膜の遅れ時間は観察されなかった。

50 【0020】以上の様にして形成されたWN膜23は、微細コンタクトホールにおける段差被覆性が極めて良好であり、口径0.10μm、アスペクト比3のコンタクトホールに対する段差被覆率として95%以上を得た。WN膜と拡散層21aとの密着性は良好で、テープテストで問題は認められなかった。WN膜と拡散層21

aとの接触抵抗は低く、例えば、 $0.3\mu\text{m}$ 径のコンタクトホールにおいて $100\Omega$ 以下を示し、基板21との接合リークの増大は認められなかった。WN膜23の抵抗率は、 $100\sim 2000\mu\Omega\text{cm}$ 程度の範囲となった。

【0021】また、WN膜23との間でアンダーカットの問題もなくW膜24を形成することができた。また、WN膜23は、厚さ $5\text{nm}$ でも接着層及びバリア層として十分、機能し、Si基板中へのWF<sub>6</sub>によるウォームホールの発生も認められず、W膜の剥離も認められなかった。

【0022】成膜圧力、基板温度等は上記に限定されるものでない。成膜圧力については、 $40\text{Torr}$ と高い場合においても成膜の結果は良好であった。成膜温度については、 $250^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ の範囲で安定的に成膜が可能であった。ビスメチルシクロペンタジエニルタングステンハイドライド/NH<sub>3</sub>の流量比については、 $0.05\sim 10$ の間で良好な成膜特性が得られた。W系有機金属ガスとしてビスシクロペンタジエニルタングステンハイドライドを用いた場合にも、優れたバリアメタル特性が得られた。更に、原料ガスにH<sub>2</sub>を添加した場合には、気相反応が抑えられパーティクルの減少が見られた。なお、各々の原料ガスにAr、N<sub>2</sub>を添加しても良いことは言うまでもない。

【0023】以上のWN膜の金属接着層による結果は、Wに代えて、配線金属として低抵抗金属であるAlを用いた場合にも同様に良好であった。更に、Al配線を形成する際、スパッタでAlを形成した後に高温でアニールしてAlを溶融させたところ、 $550^\circ\text{C}$ 以上でAlがコンタクトホール内に埋め込まれ、WN膜にも膜の剥離や結晶性の変化が無く、良好なコンタクト特性が得られた。以上の様に、W系有機金属ガスを用いたWN膜は、Fなどのハロゲンを含まず、バリアメタルとして優れた特性を有する。

【0024】WN膜の代わりにTa<sub>2</sub>N膜を使用することも可能である、この場合には、Ta系有機金属ガスとしてペンタジメチルアミノタンタルあるいはビスシクロペンタジエチルタンタルハイドライドを用いることができる。形成されたTa<sub>2</sub>N膜は、いずれも優れたバリアメタル特性を示す。

【0025】W系あるいはTa系有機金属ガスとNH<sub>3</sub>ガスに、水素、またはSiH<sub>4</sub>系ガスを添加した場合、WN膜あるいはTa<sub>2</sub>N膜中のNの量が減少し、低抵抗化が図れる。また、この時、H<sub>2</sub>とSiH<sub>4</sub>系ガスを同時に流しても有効であることは言うまでもない。なお、SiH<sub>4</sub>系ガスの添加量が有機金属ガスよりも少ない場合にSiの膜中混入がない。

(例2) 図3に、バリアメタルとしてTaSiN膜を使用した例を示す。図3(a)から(d)は、MOSFETのコンタクトホール部へTaSiN膜を形成する工程

の概略を示す。

【0026】まず、図3(a)の示す様に、p型(100)Si基板31上にパターニングを行い、フィールド酸化32を厚さ $500\text{nm}$ で行った後、ゲート酸化膜33を厚さ $5\text{nm}$ で形成した。その後、多結晶シリコン膜を堆積し、不純物拡散によって低抵抗化を行った後、パターニングを行ってゲート電極34を形成した。次いで、ゲート電極34をマスクにして、Asのイオン注入、及びそれに続く熱処理でソース及びドレインの各拡散層31aを形成した。更に、CVD法によってSiO<sub>2</sub>膜35を堆積させた後、全面ドライエッチングをし、謂ゆるLDD構造を形成し、更にイオン注入を行った。

【0027】次に、図3(b)の示す様に、BPSG膜36をCVD法で堆積し、更に、SiN膜37を $10\text{nm}$ 程度堆積し、SiN膜37をパターニングした後、更に、BPSG膜38を堆積し、 $900^\circ\text{C}$ で熱処理を行った後、リソグラフとドライエッチングによってコンタクトホールを形成した。

【0028】次に、図3(c)の示す様に、HFでコンタクトホールの底部の自然酸化膜をエッチングした後、CVD法によりTaSiN膜39を厚さ $20\text{nm}$ で堆積した。成膜条件は、ビスシクロペンタジエチルタンタルハイドライドの流量を $30\text{SCCM}$ 、NH<sub>3</sub>の流量を $30\text{SCCM}$ 、ジシラン(SiH<sub>4</sub>)の流量を $30\text{SCCM}$ とし、形成温度を $400^\circ\text{C}$ 、成膜圧力を $0.1\sim 1\text{Torr}$ とした。更に、同一チャンバ内でCu膜40をCVD法により堆積させた。

【0029】次に、図3(d)の示す様に、Cu膜40をCMP法(Chemical Mechanical Polishing)を用いて削り、コンタクトプラグと埋め込み配線を同時形成した。以上の様にして形成されたTaSiN膜を用いたバリアメタルは、微細コンタクトホールにおける段差被覆性が極めて良好であり、口径 $0.10\mu\text{m}$ 、アスペクト比3のコンタクトホールの段差被覆率として95%以上を得た。また、下地との密着性については、熱酸化膜、BPSG、SiN膜のいずれとの間でも良好な密着性が得られた。

【0030】原料ガスの流量については、ビスシクロペンタジエチルタンタルハイドライドの流量を $10\text{SCCM}$ とした場合、NH<sub>3</sub>の流量が $5\sim 100\text{SCCM}$ 、ジシランの流量が $30\sim 100\text{SCCM}$ の範囲で、良好なTaSiN成膜が可能であった。

【0031】図4に、ビスシクロペンタジエチルタンタルハイドライドの流量を $30\text{SCCM}$ 、NH<sub>3</sub>の流量の流量を $30\text{SCCM}$ 、成膜温度を $400^\circ\text{C}$ とした場合の、ジシランの流量と膜中のSi含有量との関係を示す。なお、膜の組成分析はXPSによって行った。ジシランの添加量の増加とともにSiが膜中に取り込まれるのが分かる。ジシランの流量を $30\text{SCCM}$ 以上にすれば、Siが膜中に取り込まれて、TaSiN膜が形成さ

10

20

30

40

50

れる。結晶性については、平坦部の堆積膜をX膜回折により分析すると、ジシランの添加量が少量の場合には弱いTa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の配向が見られたが、ジシランの添加量を増加するとピークが消えてアモルファス状の膜が観察された。

【0032】図5に、膜中のSi含有量と抵抗率との関係を示す。抵抗率は膜中のSi含有量が20%の場合に最低値を示し、概ね、Si含有量が10～30%の範囲で低抵抗化が実現されている。

【0033】なお、成膜圧力、基板温度等は上記の条件に限定されるものではない。成膜圧力については、40 Torrと高い場合においても成膜の結果は良好であった。成膜温度については、200℃から600℃の範囲で安定的に成膜が可能であった。更に、原料ガスにH<sub>2</sub>を添加した場合には気相反応が抑えられパーティクルの減少が見られた。

【0034】この例では、TaSiNの形成温度を400℃としたが、形成温度は300℃以上であれば、Cuに対して良好な拡散バリアとなる。また、無機シランガスとして、ジシランのかわりに、シラン、ジクロロシラン四塩化シリコン、四フッ化シリコン、三塩化シランなどを使用しても、TaSiN、WSiN膜形成は可能である。各々原料ガスにAr、N<sub>2</sub>を添加しても良いことは言うまでもない。また、Cu膜40の加工には、CPM法の他にドライエッチングを用いることもできる。

【0035】この例ではCuプラグを形成しているが、プラグの材料はCuに限らず、Al、W、TiNを主材料とするものであってもよい。また、この例では、拡散層に対するコンタクトホールでバリアメタルとして使用しているが、多層配線構造の接続部においても、同様に使用することができる。

【0036】使用するCVD装置としては、試料導入室と成膜室とを二以上備えたマルチチャンバ型であることが望ましく、TaSiN膜とCu膜とを同一装置内で堆積することができればスループットが増大する。但し、真空搬送または窒素搬送をして、Cu膜の堆積を別のチャンバを用いて行うこともできる。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、CVD法の原料ガスとして、WあるいはTaを含む有機金属ガスを使用した結果、有機金属ガスにはハロゲンが含まれていないので、形成されたWNあるいはTa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の薄膜にはハロゲンが含まれていない。従って、この様にして形成されたWN膜、Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>膜などを金属接着層として用いた場合、段差被覆性に優れ、且つ、配線金属への腐食あるいは不純物による抵抗増加などを起こす原因とはならず、金属接着層として優れた特性を有する。

【0038】また、原料ガス中に無機シランガスを添加 \*

\*することによって、アモルファス状のWSiN、TaSiN膜のバリアメタルを形成することができる。この様にした形成されたバリアメタルは、Cuに対する拡散バリア性に優れている。以上の様にして形成された薄膜を金属接着層あるいはバリアメタルとして用いることによって、信頼性の高い配線及びコンタクト形成が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法に実施に使用されるCVD装置の概略構成図。

【図2】本発明の方法に基いてコンタクトホールに電極を形成する例を説明する図、(a)～(c)は電極を形成する工程を順に示す。

【図3】本発明の方法に基いてMOSFETのコンタクトホールに電極を形成する例を説明する図、(a)～(d)は電極を形成する工程を順に示す。

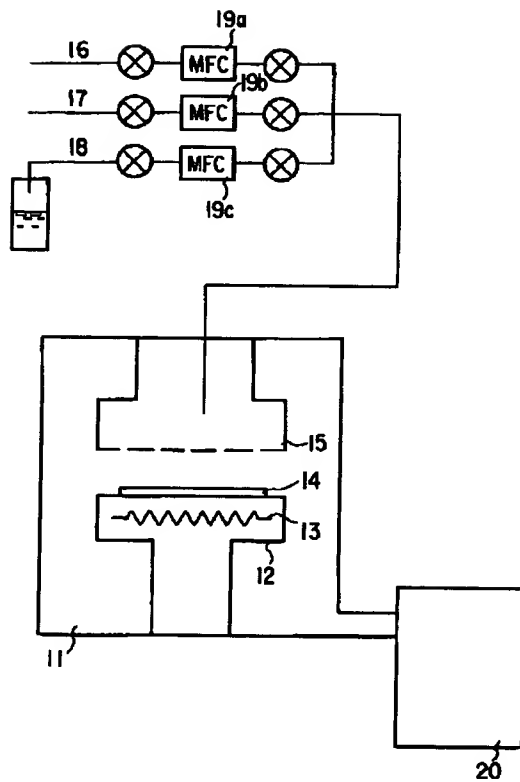
【図4】原料ガス中のジシラン(SiH<sub>4</sub>)の流量とTiSiN膜中のSi含有量との関係を示す図。

【図5】TiSiN膜の抵抗率と膜中のSi含有量との関係を示す図。

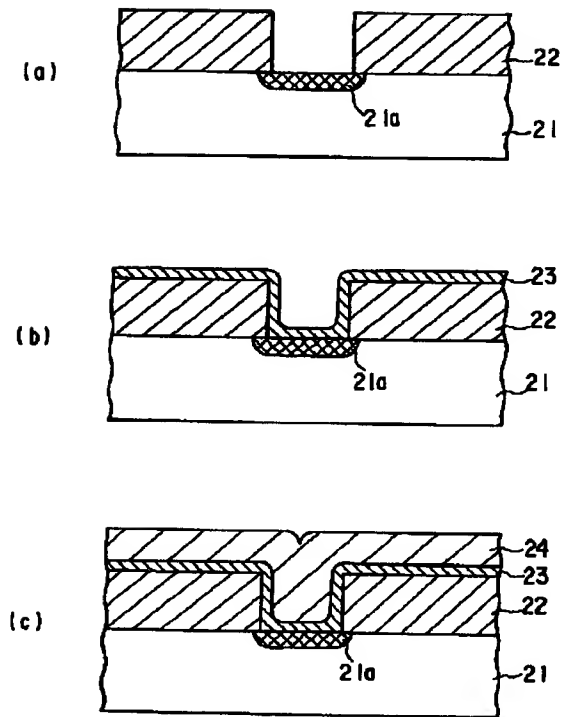
【符号の説明】

- 11・・・チャンバ、
- 12・・・サセプタ、
- 13・・・抵抗加熱ヒータ、
- 14・・・ウエハ、
- 15・・・整流板、
- 16・・・SiH<sub>4</sub>供給配管、
- 17・・・NH<sub>3</sub>供給配管、
- 18・・・W系有機金属供給配管、
- 19a、19b、19c・・・マスフローコントローラ、
- 20・・・真空ポンプ、
- 21・・・Si基板、
- 21a・・・p型拡散層、
- 22・・・CVD-SiO<sub>2</sub>膜、
- 23・・・WN膜、
- 24・・・W膜、
- 31・・・Si基板、
- 31a・・・拡散層、
- 32・・・SiO<sub>2</sub>膜、
- 33・・・ゲート酸化膜、
- 34・・・ゲート電極(多結晶シリコン)、
- 35・・・サイドウォール、
- 36・・・BPSG膜、
- 37・・・SiN膜、
- 38・・・BPSG膜、
- 39・・・TaSiN膜、
- 40・・・Cu膜。

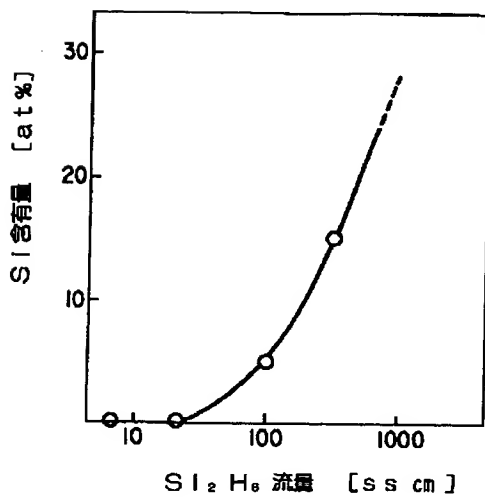
【図1】



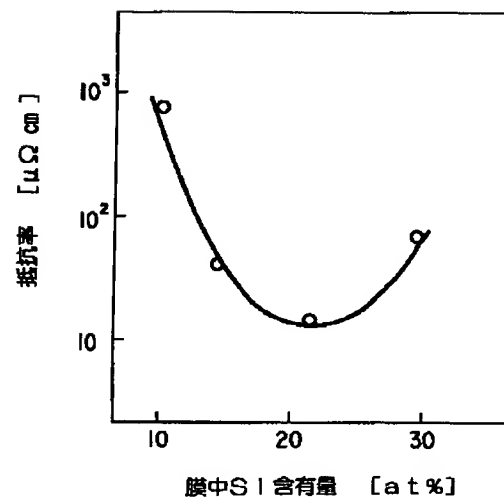
【図2】



【図4】

SiH<sub>2</sub> 流量と膜中Si 含有量の関係

【図5】



膜中Si 含有量と抵抗率の関係

【図3】

